

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/072853 A1

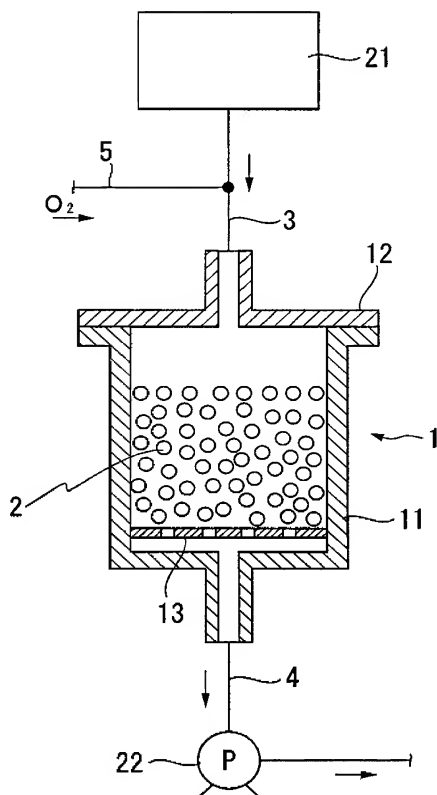
- (51) 国際特許分類⁷: B01D 53/68, B01J 20/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000907
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 25 日 (25.01.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-020976 2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大陽
日酸株式会社 (TAIYO NIPPON SANSO CORPORA-
TION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目
3 番 2 6 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 英晴

- (HASEGAWA, Hideharu) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品
川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内
Tokyo (JP). 石原 良夫 (ISHIHARA, Yoshio) [JP/JP]; 〒
1428558 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号 大陽
日酸株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 克昌 (SUZUKI, Kat-
sumasa) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目
3 番 2 6 号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS TREATING AGENT, METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS AND APPARATUS FOR TREATING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス処理剤および排ガス処理方法ならびに排ガス処理装置



(57) Abstract: Disclosed is an exhaust gas treating agent which is composed of a granular porous calcium oxide whose surface is partially composed of a calcium hydroxide. The exhaust gas treating agent preferably has a surface area of not less than 1 m²/g and a porosity of 10-50 volume%. The calcium oxide is obtained by firing a granular calcium carbonate. The exhaust gas discharged from a semiconductor manufacturing apparatus, which is still in the gaseous state, is brought into contact with this exhaust gas treating agent, thereby causing a reaction of a harmful gas component in the exhaust gas and removing it.

(57) 要約: 本発明の排ガス処理剤は、粒状で、多孔質であり、その表面の一部が水酸化カルシウムとなっている酸化カルシウムからなる排ガス処理剤である。表面積が 1 m²/g 以上であり、空間率が 10～50 体積%であることが好ましい。この酸化カルシウムは、粒状の炭酸カルシウムを焼成して得られたものであり、半導体製造装置から排出される排ガスを気体状のまま、この排ガス処理剤に接触させて有害ガス成分を反応させて除去する。

WO 2005/072853 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

排ガス処理剤および排ガス処理方法ならびに排ガス処理装置 技術分野

[0001] この発明は、半導体製造装置等から排出される排ガスに含まれる酸化物が固体である元素の水素化物、フッ化物、塩素化物などのハロゲン化物(以下、これらをまとめて有害ガス成分と呼ぶ)を除去するための排ガス処理剤およびこれを用いた処理方法ならびに処理装置に関する。

本願は、2004年1月29日に出願された特願2004-020976号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 半導体製造装置等から排出される排ガスには、 CF_4 、 C_2F_6 、 SiF_4 、 SF_6 などのフッ化物ガスや BCl_3 、 AsCl_5 等の塩素化物などのハロゲン化物ガスや PH_3 、 SiH_4 、 GeH_4 、 AsH_3 などの金属水素化物ガスが含まれている。

これらのフッ化物、塩素化物等のハロゲン化物及び金属水素化物ガスは有害であるため、排ガスを外部に排出する際には、これら有害ガス成分を除去する必要がある。このため従来より種々の吸着剤を用いて、このような有害ガス成分を除去する方法が提案されている。

[0003] しかしながら、吸着剤による除去では、吸着剤の表面部での物理的、化学的な吸着反応が主となるため、吸着剤単位量当りの処理量が少なく、多量の吸着剤が必要となる。また処理後の吸着剤を廃棄処分する場合にも、特別の廃棄処理を施し、吸着された有害ガス成分が脱離して再汚染が生じないようにしなければならないなどの不都合があった。一方、反応剤による除去も提案されているが、反応除去では表面数原子層での反応が主となるため、反応剤単位量当りの処理量が少なく、多量の反応剤が必要となる。

この問題を解決するために、特開平10-15349号公報には、石炭、活性炭等の炭素質固体材料と、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属化合物からなる反応剤が開示されている。

しかしながら、この反応剤では、炭素質固体材料とアルカリ土類金属がほぼ同等量混合されているため、例えばアルカリ土類金属の反応効率が90%程度になっても、反応剤全体としては50%未満の反応効率となり、その結果、反応剤の交換頻度が多くなるという問題点があった。

特許文献1:特開平10-15349号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] よって、本発明は、半導体製造装置などからなる排出される排ガス中に含まれる有害ガス成分を除去する排ガス処理剤として、処理剤単位量当りの処理量が多く、少量の処理剤で多量の排ガス処理ができ、しかも処理後の処理剤を廃棄処分する際にも、特別の廃棄処理を施す必要のない排ガス処理剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] かかる目的を達成するため、本発明の第一の態様は、粒状かつ、多孔質構造を備えた排ガス処理剤であって、その表面の少なくとも一部を占める水酸化カルシウム、及び、残部を占める酸化カルシウムからなることを特徴とする排ガス処理剤である。

前記排ガス処理剤において、前記水酸化カルシウムは前記排ガス処理剤の20〜70重量%を占めることが好ましい。

前記排ガス処理剤は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが好ましい。

- [0006] 前記排ガス処理剤は、10〜50体積%の空間率を有することが好ましい。

前記排ガス処理剤は、粒状の炭酸カルシウムを焼成して得られたものであってよい。

前記排ガス処理剤は、粒状に成型した水酸化カルシウムを焼成して得られたものであってよい。

前記排ガス処理剤は、酸化カルシウムを水和反応によって水酸化カルシウムとした後、これを焼成して得られたものであってよい。

- [0007] 本発明の第二の態様は、周期律表のIIIB族、IVb族、またはVb族に属する元素の水素化物および／またはハロゲン化物を含む排ガスを気体状態で、上記第一の態様の排ガス処理剤に接触させることを特徴とする排ガス処理方法である。

本発明の第三の態様は、上記第一の態様の排ガス処理剤を充填してなる反応除去部を備えたことを特徴とする排ガス処理装置である。

前記排ガス処理装置において、前記排ガス処理剤は空隙率30〜70体積%で充填されていることが好ましい。

発明の効果

- [0008] 本発明の排ガス処理剤にあつては、多孔質であることから、その微細孔内部でも化学反応により有害ガス成分が反応して除去される。そのため、少量の処理剤で多量の排ガスを処理できる。また、化学反応を利用するので、処理後の処理剤は安定で無害なカルシウム化合物になり、これを廃棄処分する際に改めて特別の処理を行う必要がなく、逆に有用な化学原料として再利用できる。さらに、除去反応が発熱反応であるので、処理時に外部から加熱する必要がなく、エネルギーコストが安価となる。また、処理装置の構造が簡単で、設備費用も安価となる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]図1は本発明に係る排ガス処理装置の一例を示す概略構成図である。
- [図2A]図2Aは20重量%未満の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応前の Ca2p スペクトルである。
- [図2B]図2Bは20重量%未満の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応後の Ca2p スペクトルである。
- [図3A]図3Aは20重量%未満の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応前の CaO1s スペクトルである。
- [図3B]図3Bは20重量%未満の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応後の CaO1s スペクトルである。
- [図4A]図4Aは20重量%未満の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応前の F1s スペクトルである。
- [図4B]図4Bは20重量%未満の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応後の F1s スペクトルである。
- [図5A]図5Aは約22重量%の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応前の Ca2p スペクトルである。

[図5B]図5Bは約22重量%の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応後のCa2pスペクトルである。

[図6A]図6Aは約22重量%の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応前のCaO1sスペクトルである。

[図6B]図6Bは約22重量%の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応後のCaO1sスペクトルである。

[図7A]図7Aは約22重量%の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応前のF1sスペクトルである。

[図7B]図7Bは約22重量%の水酸化カルシウムを含んだ酸化カルシウム剤の COF_2 との反応後のF1sスペクトルである。

[図8A]図8Aは、図2Aー図4Bのデータを各成分の深さ方向の分布として示したグラフである。

[図8B]図8Bは、図5Aー図7Bのデータを各成分の深さ方向の分布として示したグラフである。

[図9]図9はカルシウム剤出口部での不純物計測結果を示したグラフである。

符号の説明

- [0010] 1・・・反応除去部、
2・・・排ガス処理剤

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の排ガス処理剤は、カルシウムの含有量が98重量%である酸化カルシウムと水酸化カルシウムの混合物であって、20重量%以上70重量%未満の水酸化カルシウム、80重量%より少なく30重量%以上の%酸化カルシウム、および2重量%以下の不可避不純物からなり、その形状が球状、ペレット状の粒状である。なお、球状、もしくはペレット状処理剤を構成する2次粒子の粒子径は200ー500 μm が好ましい。2次粒子の粒子の粒子径が上記範囲の下限を下回ると、2次粒子同士を結合させるために添加した増粘剤の除去が困難になるというおそれが生じ、上記範囲の上限を上回ると、2次粒子同士の結合が弱くなり、処理剤が粉化しやすくなるというおそれが生じる。但し、粒子径がこの範囲に限定されることはない。

また、2次粒子を構成する1次粒子は5ー20 μ m程度の径を有するのが好ましい。一次粒子の粒径が上記範囲の下限を下回ると、工業生産上コストが大幅に増大するというおそれがあり、上記範囲の上限を上回ると、緻密な2次粒子を作製することが難しくなるというおそれがある。

この1次粒子は連続する柱状構造を有し、その空間部は互いに連通した構造、すなわち、メッシュフィルター状となっている。さらに、その表面に開口する無数の微細孔が形成された多孔質であり、これら微細孔は互いに連通した構造となっている。この1次粒子構造を持つため、本発明の排ガス処理剤は、粉化しにくいという特徴を持つ。

また、この処理剤は、その実質的な表面積が非常に大きく、BET法による比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上となっている。また、その空間率が10ー50体積%となっている。ここでの空間率とは、粒子全体の見かけの体積に対する全微細孔の体積の比で表されるものである。

[0012] また、この排ガス処理剤では、微細孔の内表面を含めた表面の一部、例えば面積比で10ー80%が空気中の水分により、水和反応を起こして水酸化カルシウムとなり、残余の90ー20%が酸化カルシウムであり、前記水酸化カルシウムが有害ガス成分と実際に反応してこれを除去するようになっている。このため、処理操作の進行に伴って、水酸化カルシウムが消費されることになるが、有害ガス成分との反応によって、水が生成され、この反応生成水で新たに酸化カルシウムから水酸化カルシウムが生成するので、すべての酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化するまで、処理能力が失われることはない。

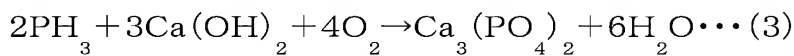
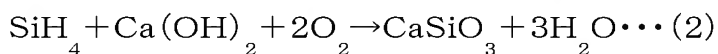
[0013] このような処理剤となる酸化カルシウムは、粒状の炭酸カルシウムを焼成することによって得られ、二酸化炭素が脱離する際に、その内部に無数の微細孔が形成されたものである。なお、焼成の際には酸化雰囲気中で1000℃程度の温度で適宜処理すれば良い。

また、このような処理剤となる酸化カルシウムは、粒状に成型した水酸化カルシウムを脱水のために焼成することで得ることができる。この場合、焼成温度や時間を適宜選択することによって、1次粒子内部に水酸化カルシウムを残存させることもできる。

[0014] さらに、このような処理剤となる酸化カルシウムは、酸化カルシウムを水和反応によって水酸化カルシウムとした後、これを再焼成して得ることができる。これは、カルシウムの酸化と水酸化を繰り返し行うことにより、1次粒子構造を維持したまま、モル体積の違いにより1次粒子の表面に微細孔を効率良く形成できるためである。

[0015] 本発明の排ガスの処理方法は、上述の排ガス処理剤に、半導体製造装置から排出された排ガスを気体状のまま気相で接触せしめるものである。これにより、排ガス中の有害ガス成分が排ガス処理剤表面の水酸化カルシウムと反応して除去される。排ガス中の有毒ガス成分としては、例えば、B, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As等、周期律表のIIIb族、IVb族、またはVb族に属する元素の水素化物および／またはハロゲン化物などが挙げられる。

このときの化学反応は例えば次の通りである。



反応式(2)、(3)における酸素としては、これが排ガス中に含まれていない場合には、別途酸素を外部から供給することになる。このときの温度(処理温度)は400℃以下に維持するのが好ましい。この温度が400℃を超えると処理剤が分解して水酸基が消滅してしまうためである。

このように、これらの化学反応は、発熱反応であるので処理に際して加熱を必要とはせず、むしろ冷却して反応を所定の温度で行なうよう制御した方が良い。

本発明における半導体製造装置とは、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、磁性体薄膜などを製造するための装置であって、化学気相堆積(CVD)反応を利用してこれらを製造する装置を指す。

[0016] 本発明の排ガスの処理装置は、例えば図1に示すように、反応除去部1と、この反応除去部1内に充填された酸化カルシウムからなる排ガス処理剤2と、反応除去部1内に処理すべき排ガスを導入する導入管3と、反応除去部1から有害ガス成分が除去された排ガスを排出する導出管4と、導入管3に接続され、反応除去部1に酸素を供給する酸素供給管5とから構成されている。

反応除去部1は、容器11と、この容器11の開口部を塞ぐ蓋12とからなるものである。容器11は、アルミナ、石英などの耐食性材料からなる有底円筒状のもので、その底部には導出管5の開口部が形成され、また目皿13が設けられ、内部に充填されている排ガス処理剤2が漏出しないようになっている。

[0017] 蓋12は、アルミナ、石英などの耐食性材料からなる板状のもので、容器11に対して着脱自在に取り付けられており、必要に応じて内部に充填されている排ガス処理剤2を交換できるようになっている。また、蓋12には導入管3の開口部が形成されている。

そして、容器11内には上述の粒状の処理剤2が充填されているが、この時処理剤の充填率が30〜70体積%となるように充填され、排ガスのスムーズな流れが妨げられないようになっている。

[0018] 半導体製造装置21からの排ガスは、導入管3を通り、反応除去部1内に導入され、ここで上述の化学反応によって有害ガス成分が除去され、浄化された排ガスはポンプ22に吸引されて導出管4から系外に排出される。

また、半導体製造装置21からの排ガス中に、 SiH_4 や PH_3 などの除去反応に酸素が必要である有害ガス成分が含まれている場合には、酸素供給管5から適量の酸素を排ガスとともに反応除去部1内に送り込むことになる。

[0019] このような排ガス処理剤にあつては、多孔質で実質的な表面積が極めて大きいため、有害ガス成分との接触面積が大きくなり、処理剤単位量当たりの排ガス処理量を大きくとることができ、少ない処理剤量で多量の排ガスを処理できる。

また、処理後の排ガス処理剤は、 CaF_2 (フッ化カルシウム、蛍石)、 CaSiO_3 (ケイ酸カルシウム) や $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸カルシウム) となり、これらカルシウム化合物は、安定で無害であり、何らの後処理も不要であり、さらにはフッ素原料、ガラス原料、燐原料などに再利用できる。

さらに、処理装置の構造が簡単であり、特別の設備が不要であるため、設備コストも安価で済む。

[0020] 次に、水酸化カルシウムの存在比が20重量%以上70重量%未満である処理剤による排ガス処理の優位性について説明する。

[0021] CaO 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度は、それぞれ、 $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ および $2.24\text{g}/\text{cm}^3$ であ

る。また、Ca剤が反応して生成する、例えば CaF_2 のそれは $3.18\text{g}/\text{cm}^3$ である。ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が20重量%未満だとCa剤(CaO と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物)の密度は生成した CaF_2 の密度とほぼ同じであるために反応効率が落ちる。また、Ca化合物でF成分を除去する場合、生成物とCa化合物のモル体積も重要である。すなわち、Ca化合物のモル体積が CaF_2 のそれより大きい場合、表面での反応によって表面に引っ張り応力が発生して、マイクロクラックが発生して、新鮮なCa化合物が表面に現れるため、Fとの反応が進行するが、モル体積が小さい場合は、表面に圧縮応力が発生するため、マイクロクラックが発生しにくくなる。例えば、 CaF_2 のモル体積は、 $24.6\text{cm}^3/\text{mol}$ であり、 CaO および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のそれは、それぞれ、 17.3 および $31.7\text{cm}^3/\text{mol}$ である。ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が20重量%未満であると、Ca化合物のモル体積は CaF_2 のそれとほぼ同等であるため、反応効率が落ちる。

[0022] さらに、生成物が塩化物の場合はその潮解性によりOH基が CaCl_2 と会合して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が極端に減少するため、反応効率がおちる。一方、70重量%を超えると酸化カルシウム剤は粉化して反応効率が著しく落ちるだけではなく水分が多量に発生してしまう。そのために水分除去筒が必要となる。また $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が20%未満の酸化カルシウム剤は消防法における「危険物」となるので、20重量%以上が好ましい。

[0023] 水酸化カルシウムの存在比が20重量%以上、20重量%未満、70重量%を超えるもの、70重量%未満の酸化カルシウム剤と COF_2 ガスとの反応前後のそれぞれについてXPS(X線光電子分光分析装置)を用いて表面分析を行なった。その結果の一例を図2Aー図7Bに示す。

[0024] 図2Aは、20重量%未満の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含んだ CaO 剤の COF_2 との反応前のCa2pスペクトルであり、図2Bは反応後のCa2pスペクトルである。なお、図2Aー7Bにおいて、各チャートの縦軸はエッチング時間を示し、これは CaO 剤の深さに対応する。反応前のCa2pは酸素(O)成分との結合により約 350.4eV にピークを持つ。反応後のCa2pでは極表面のピーク位置が高エネルギー側(352.4 と 358eV)にシフトし、この部分ではCaとFが結合していることがわかる。

[0025] しかし、内部ではOと結合したCaのピークが検出されており、内部ではCaとFの反

応が進んでいないことがわかる。図3Aは、同じサンプルの反応前のO1sスペクトルを示し、図3Bは同じサンプルの反応後のO1sスペクトルを示す。図2Bと同様に内部においては、O1sのピークが検出されるので、CaとOの結合が存在していることがわかる。さらに、図4Aは、同じサンプルの反応前のF1sスペクトルを示し、図4Bは、同じサンプルの反応後のF1sスペクトルを示す。反応前には、Fに起因するピークの存在はない。

[0026] 反応後では、Caと結合したF1sのピークが690eVの位置に観察されるが、その位置は通常のCaF₂のピーク位置より約1eV低エネルギー側に観察されており、CaとFの結合としては比較的弱いことが推察される。また、ピークの最大強度は3800cps程度でピーク強度も比較的弱いものであった。

[0027] 図5Aは、Ca(OH)₂を20重量%以上、より具体的には22重量%程度を含んだCaO剤のCOF₂との反応前のCa2pスペクトルを示し、図5Bは、22重量%程度を含んだCaO剤のCOF₂との反応後のCa2pスペクトルを示す。反応前のCa2pのピーク位置は図2Aと同じであるが、反応後のそれは、Fとの結合により、ピーク位置が高エネルギー側にシフトした。

[0028] また、20分のArスパッタによるエッチングの後でも、CaとOとの結合に起因するピークは観察されなかった。図6Aは、図5Aと同じサンプルのO1sスペクトルを示し、図6Bは図5Bと同じサンプルのO1sスペクトルを示す。反応後のサンプルにおいて、表面近傍でのO1sのスペクトルはほとんど観察されず、約7分のエッチングによって現れたO1sピークも高エネルギー側にシフトしている。

[0029] これは、Oより電気陰性度の大きいFの影響を受けているものと推察された。さらに、図7Aは、図5Aと同じサンプルのF1sスペクトルを示し、図7Bは図5Bと同じサンプルのF1sスペクトルを示す。反応後のサンプルでは、最大ピーク強度13500cps程度のF1sピークが690.8eVの位置に観察され、その位置はエッチングの時間に寄らずほぼ一定であった。以上のことから、CaOにCa(OH)₂が20体積%以上含まれることによって、ハロゲン化物、例えばCOF₂などとの反応が内部まで進行することがわかる。

[0030] 図8Aは、上記図2A～図4Bのデータを各成分の剤深さ方向の分布として示したものであり、図8Bは、上記図5A～図7Bのデータを各成分の剤深さ方向の分布として

示したものである。各グラフの横軸はエッチング時間を示し、これが剤の深さに対応する。図8Aが示す、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が20重量%未満のものは、表面にFが観察されるものの、その比率は深さにほぼ比例して減少していることがわかる。一方、図8Bが示す、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が20重量%以上の場合、F成分の比率は約50重量%であり、剤内部での CaF_2 および CaO ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含む)それぞれの割合が約24重量%および18重量%で存在していることを示している。

[0031] 図9は、Ca剤出口部での不純物計測結果を示す。Ca剤の入口には COF_2 ガスを導入しており、不純物の計測にはFT-IR(セル長:1cm)を用いた。 CaO と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が1:1の場合、観察された不純物は CO_2 のみであった。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合を70重量%とした場合、波数約 1640cm^{-1} および約 3700cm^{-1} の部分に吸収ピークが観察された。このピークは水分であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を70重量%含んだCa剤とハロゲン系ガスとの反応により、水分が発生することがわかった。

[0032] 次に、空間率の好ましい範囲が10〜50体積%であることについて説明する。

空間率は、2次粒子全体の見かけの体積に対する全微細孔の体積の比で表されるものであり、空間率が10体積%未満であると、比表面積が著しく小さくなると共に有害ガス分子の粒子空間部への侵入が阻害され、その結果、剤の反応効率が低下することになる。一方、空間率が50体積%を超えると、2次粒子同士の結合が弱くなり、その結果、粉化しやすくなるという問題が生じる。

[0033] CaO 表面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を形成して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合を20重量%とした場合、見かけの体積は、形成前の体積に対して約17体積%増加し、空間率は大きくなる。ここで、Caの金属結合半径および格子定数から求めた空間率は約15体積%となる。その結果、形成された空間を通過して有害ガス分子が粒子内部へ侵入しやすくなり、反応効率は増大することになる。

[0034] また、70重量%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合、見かけの体積は CaO と比較して67体積%程度増加するものの、空間率は48体積%程度になる。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が70重量%と越えると、粉化しやすくなる。振動篩を用いた粉化率の計測では、50重量%程度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有のものでは、5分間の振動付加によって0.1体積%程度の粉化が認められるが、70重量%を越えると、同条件での粉化率は1体積%に増加する

。すなわち、剤の強度が著しく低下する。

[0035] 次に、空隙率の好ましい範囲が30～70体積％であることについて説明する。

Ca剤の充填密度は剤の形状によって1.3～1.9g/cm³である。充填密度が高くなると、排ガスの実効通過速度が早くなり、その結果、破過帯長さが長くなって剤の利用効率が低下するとともに、圧力損失が大きくなるという問題がある。そのため、剤を充填する反応容器のSV値は1000～5000Hr⁻¹が望ましい。上記SV値を得るためには、空隙率を30～70体積％にすることが必要となる。

[0036] また、剤の反応効率は反応容器を通過するガス流速に依存し、ガス流速が10m/分を越えると、反応効率が低下すると共に圧力損失が大きくなる。一方、ガス流速を2m/分以下とすれば、圧力損失を小さくして、かつ破過帯長さを短くして、剤の利用効率を上げることができるが、容器の口径を大きくする必要があり、装置の設置面積の増大、並びに装置価格の増加の一因となるため好ましくない。

[0037] 次に、比表面積1m²/g以上の剤が好ましい理由について説明する。

SiF₄とCa剤との反応の場合、表面において、CaSiO₃を形成し、このCaSiO₃はF化合物では除去することができない。そのため、本発明のカルシウム剤(Ca剤)は深さ方向で約1nm程度の深さ、すなわち3分子層まで反応する。したがって、Ca剤の比表面積は1m²/g以上が望ましい。特にSiF₄含有排ガスを処理する場合は、20m²/g以上の比表面積であることが望ましい。

[0038] 以下、具体例を示す。

実施例1

図1に示した排ガスの処理装置を用いて、半導体製造装置から排出された排ガス中の有害成分を除去した。

[0039] 排ガス処理剤2としては、98％以上の純度のカルシウム化合物からなり、その主成分はCaO:50重量％、Ca(OH)₂:50重量％である。この排ガス処理剤2は、粒径約3mm、BET法で計測した比表面積約20m²/g、空隙率10体積％のものである。この排ガス処理剤2を反応除去部1の容器11内に20kg、空隙率40体積％で充填した。

[0040] 上記排ガス中には、COF₂:2％、SiF₄:0.7％、CF₄:0.2％、C₂F₆他高次フッ素

炭化物;1%が含まれており、この排ガスを流量1000SCCMで流した。また、これと同時に酸素供給管5から純酸素を流量200SCCMで反応除去部1に供給した。なお、ここで用いた容器11の筒径および長さから算出されたSV値およびLV値はそれぞれ、約 1750Hr^{-1} および約 6.5m/min であった。

[0041] 反応除去部1から排出された排ガス中の各成分をFT-IRによって計測したところ、 CF_4 が8ppm検出された他は、他の有害成分は検出されなかった。また、同様に水分も計測下限値以下であり、後段に水分除去装置を付設する必要がないことがわかった。なお、ここで反応除去部1に導入した有害成分総量はF₂換算で約85SCCMであり、出口部で検出された CF_4 はF₂換算で約0.01SCCMである。これより、反応除去部1において、有害成分の約99.99%除去できたことがわかる。

[0042] また、反応除去部1の容器11内の排ガス処理剤2の温度は、最高 65°C まで上昇した。この時のカルシウム化合物のフッ素反応効率を求めた。フッ素反応効率は該反応除去部に導入した排ガス中の全フッ素量と該反応除去部から排出された排ガス中の全フッ素量から算出した。その結果、カルシウム化合物のフッ素反応効率は約10%であった。

[0043] さらに、容器11を外部からヒータによって該容器を 400°C に加熱し反応を促進しながらフッ素反応効率を求めた結果、その反応効率は約40%になった。

[0044] 実施例2

前述の排ガス処理剤2、すなわち、98%以上の純度のカルシウム化合物からなり、その主成分は CaO :50%、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:50%の剤を用いて、 SiF_4 のみの除去を調査した。この排ガス処理剤2は、粒径約3mm、BET法で計測した比表面積約 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、空間率10体積%のものである。この排ガス処理剤2を反応除去部1の容器11内に250g、空隙率40体積%で充填した。

[0045] 排ガス中には、 SiF_4 が3%の濃度で含まれており、この排ガスを流量360SCCMで流した。なお、ここで用いた容器11の筒径および長さから算出されたSV値およびLV値はそれぞれ、約 1350Hr^{-1} および約 2.2m/min であった。

[0046] 反応除去部1から排出された排ガス中の SiF_4 をFT-IRによって計測し、 SiF_4 の除去量を算出した。その結果、約8.5Lの SiF_4 が除去できることがわかった。この値をフ

ッ素反応効率で表すと、約10%となる。

[0047] 比較例

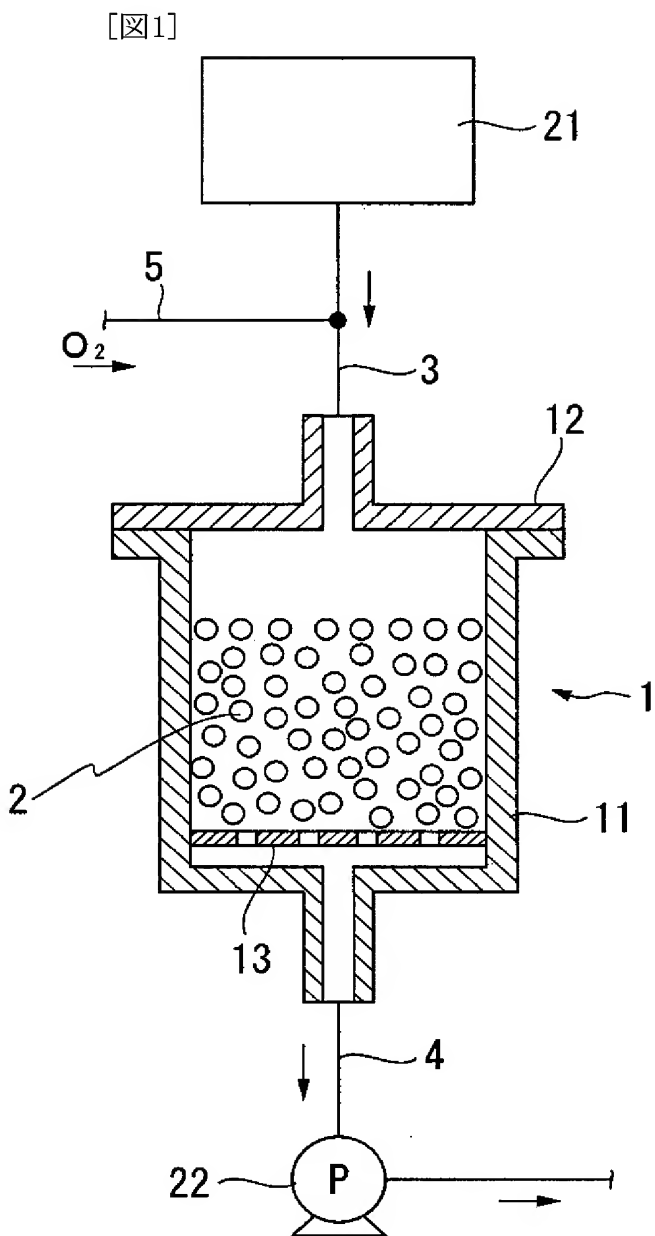
排ガス処理剤2の比表面積を $0.7\text{m}^2/\text{g}$ とした以外は実施例2と同様の剤条件、充填条件および排ガス条件で、FT-IR計測から SiF_4 の除去量を算出した。その結果、約300ccの SiF_4 が除去できることがわかった。通常、半導体製造工程における SiF_4 の排出量は約7SCCMであるので、この結果は、 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積の剤では約40分しか使用できないことを示しており、実用レベル、すなわち交換サイクル時間を2ヶ月(50日)まで容器を大きくすると仮定すると、剤の総量は450kgにもなる。この値を反応効率で表すと、約0.4%となる。すなわち上記結果は、装置の設置面積が非常に大きくなることを意味する。

産業上の利用可能性

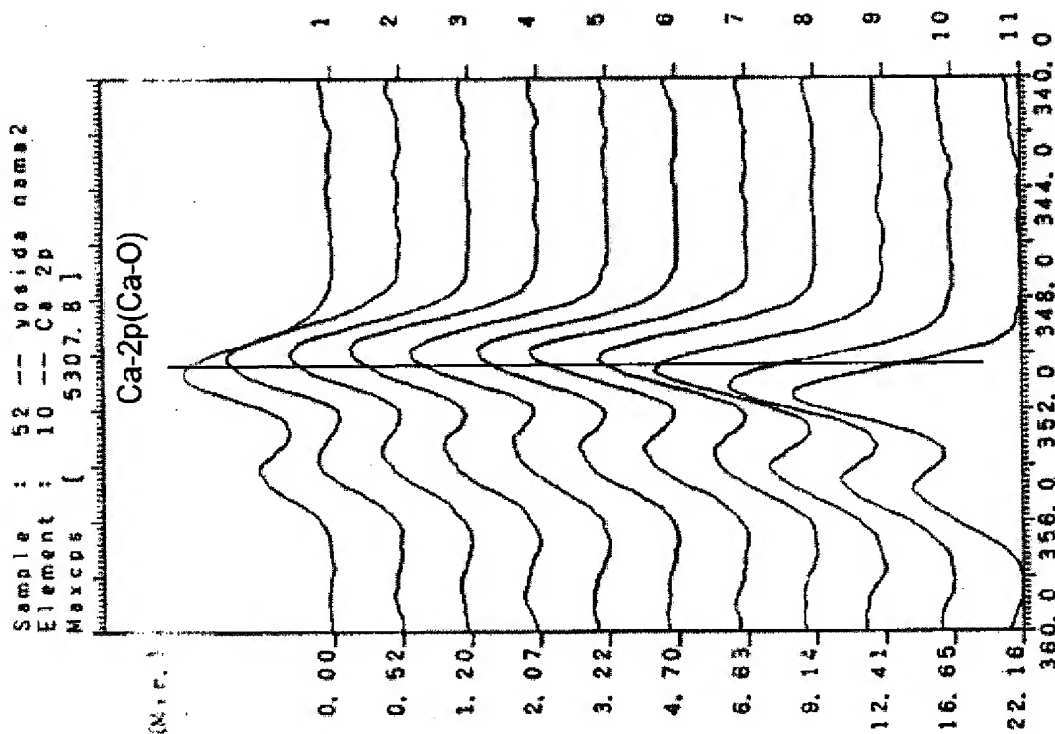
[0048] この発明の処理剤は、半導体製造装置から排出される排ガスに限らず、同様の有害ガス成分を含む排ガスの浄化にも使用することができる。

請求の範囲

- [1] 粒状かつ、多孔質構造を備えた排ガス処理剤であって、その表面の少なくとも一部を占める水酸化カルシウム、及び、残部を占める酸化カルシウムからなることを特徴とする排ガス処理剤。
- [2] 請求項1に記載の排ガス処理剤であって、前記水酸化カルシウムが前記排ガス処理剤の20〜70重量%を占める排ガス処理剤。
- [3] 請求項1に記載の排ガス処理剤であって、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する排ガス処理剤。
- [4] 請求項1に記載の排ガス処理剤であって、10〜50体積%の空間率を有することを排ガス処理剤。
- [5] 周期律表のIIIb族、IVb族、またはVb族に属する元素の水素化物および／またはハロゲン化物を含む排ガスを気体状態で、請求項1に記載の排ガス処理剤に接触させることを特徴とする排ガス処理方法。
- [6] 請求項1に記載の排ガス処理剤を充填してなる反応除去部を備えたことを特徴とする排ガス処理装置。
- [7] 請求項6に記載の排ガス処理装置であって、前記排ガス処理剤は空隙率30〜70体積%で充填されている排ガス処理装置。

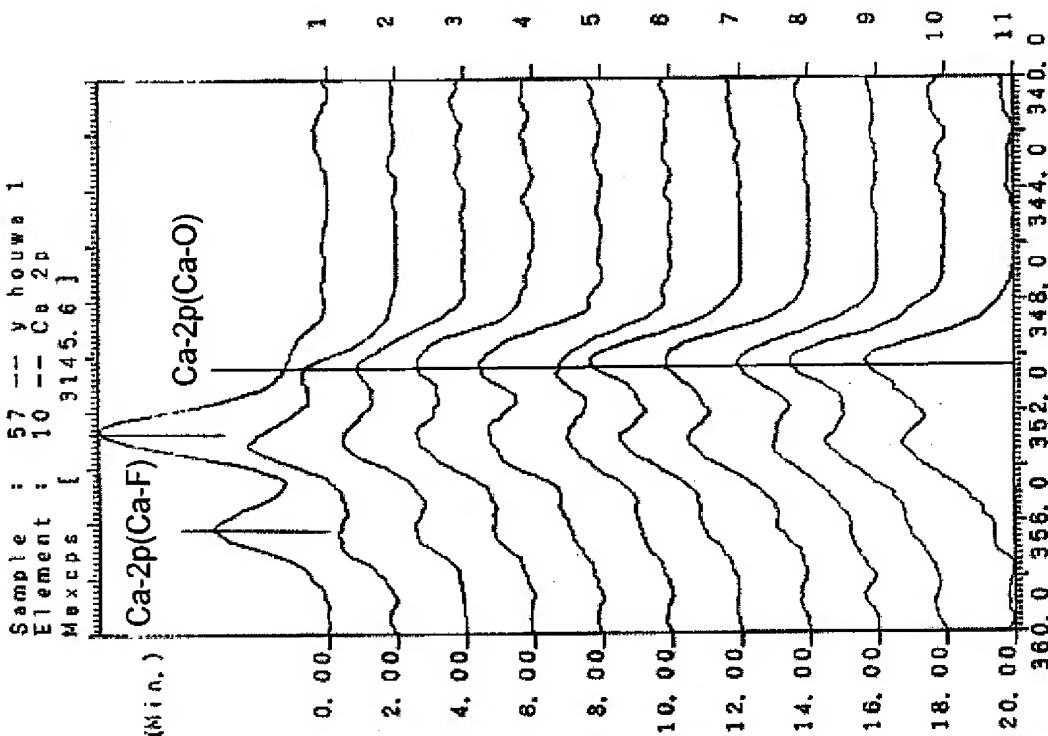


[☒]2A]



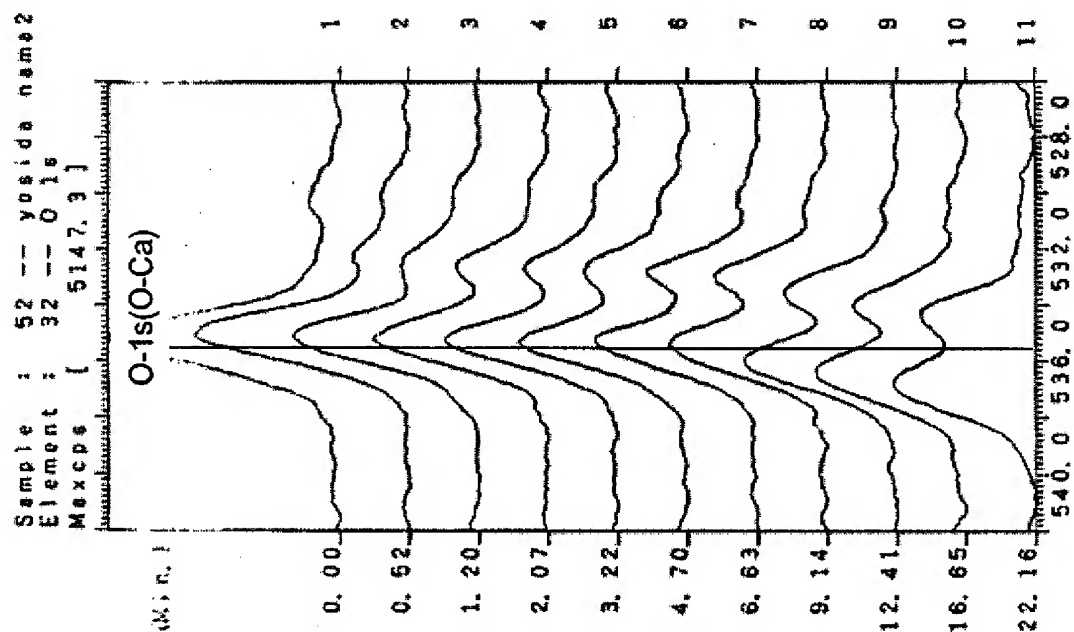
CaO剂 反応前

[☒]2B]



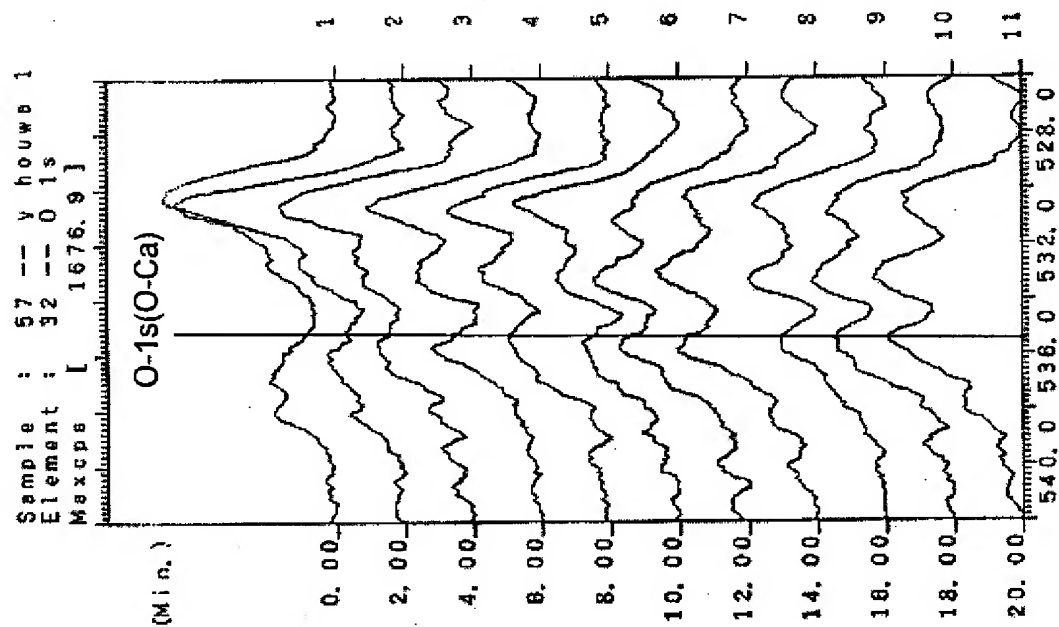
CaO剂 反応後

[☒]3A



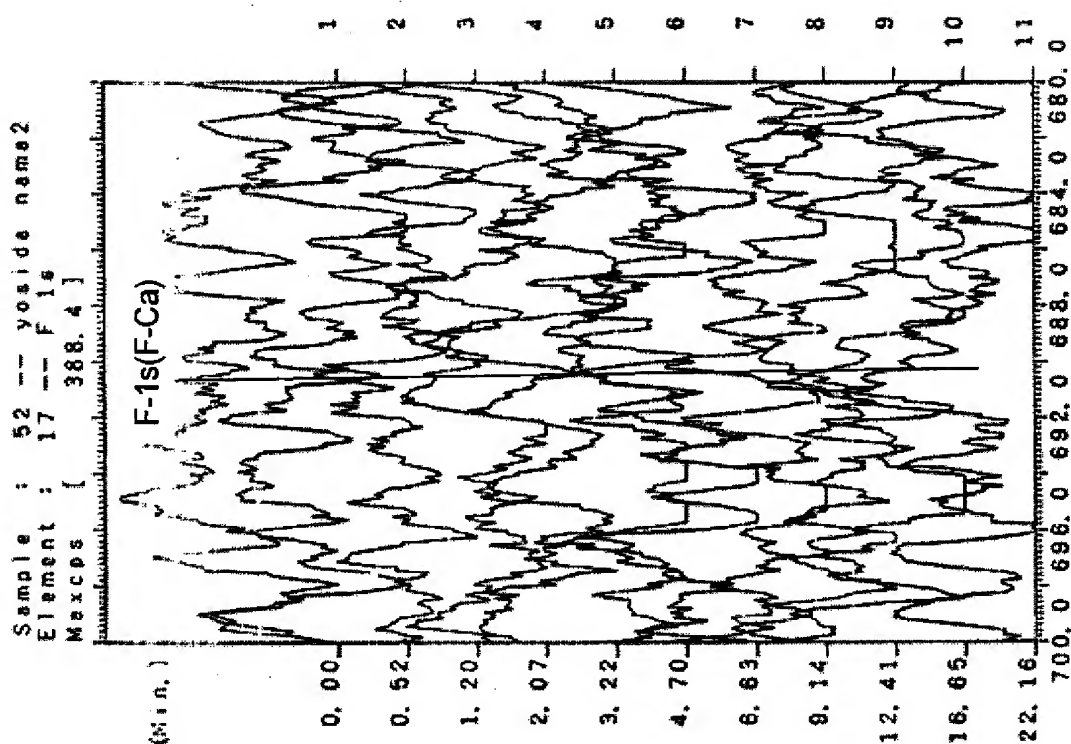
CaO剤 反応前

[☒]3B



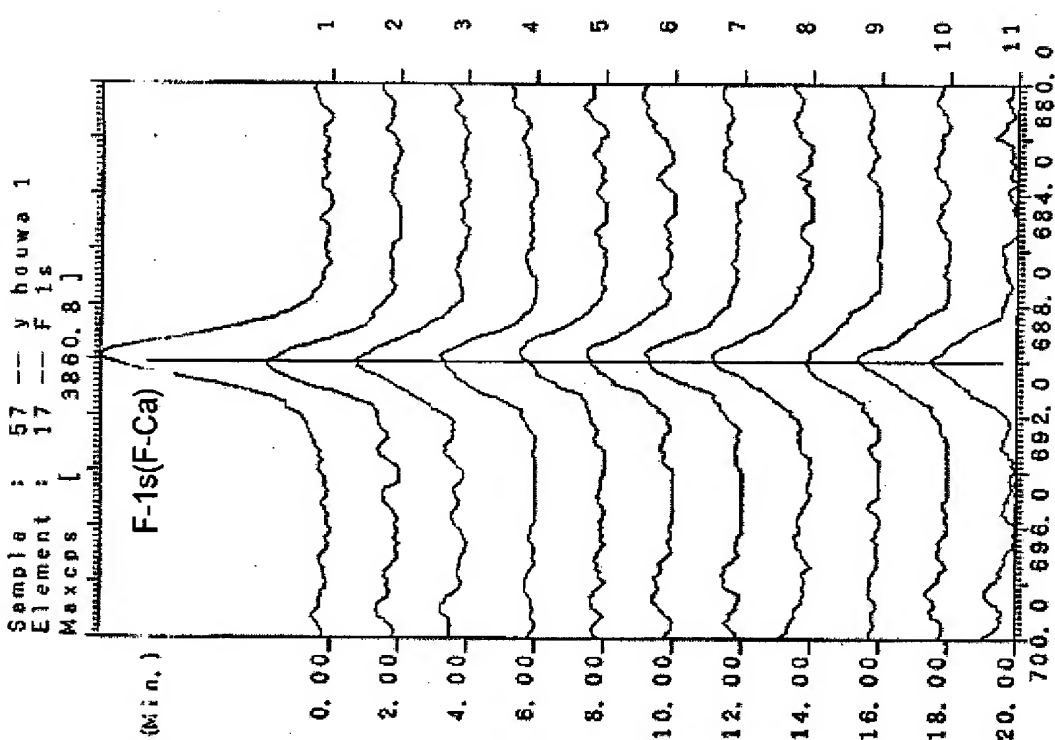
CaO剤 反応後

[図4A]



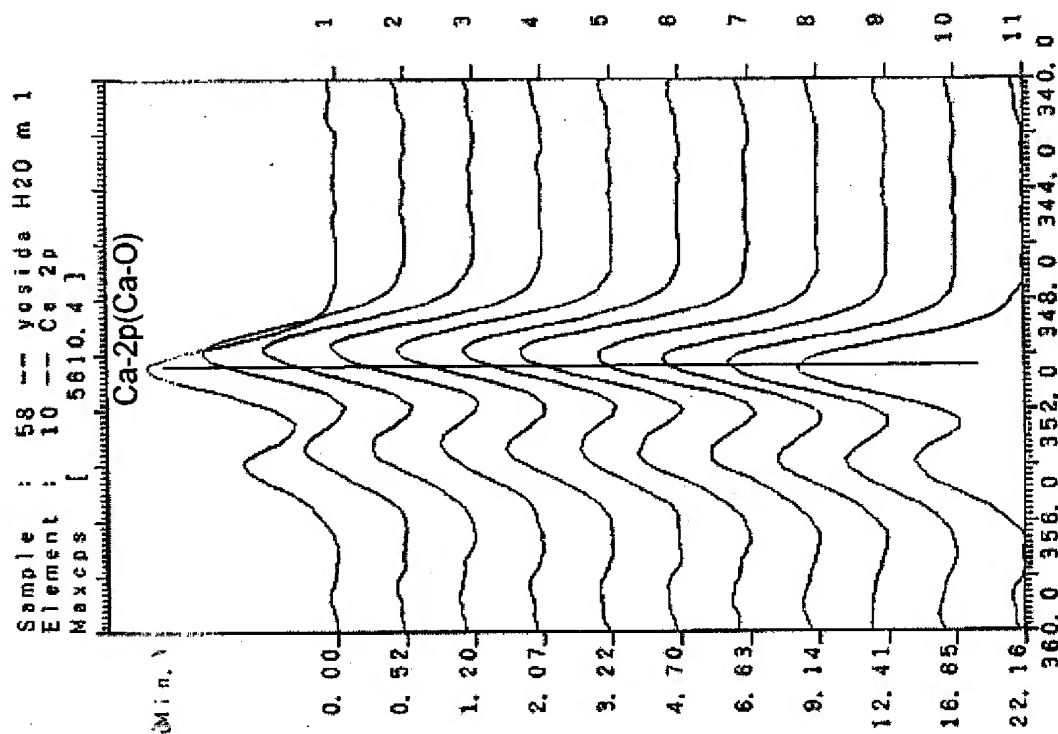
CaO剤 反応前

[図4B]



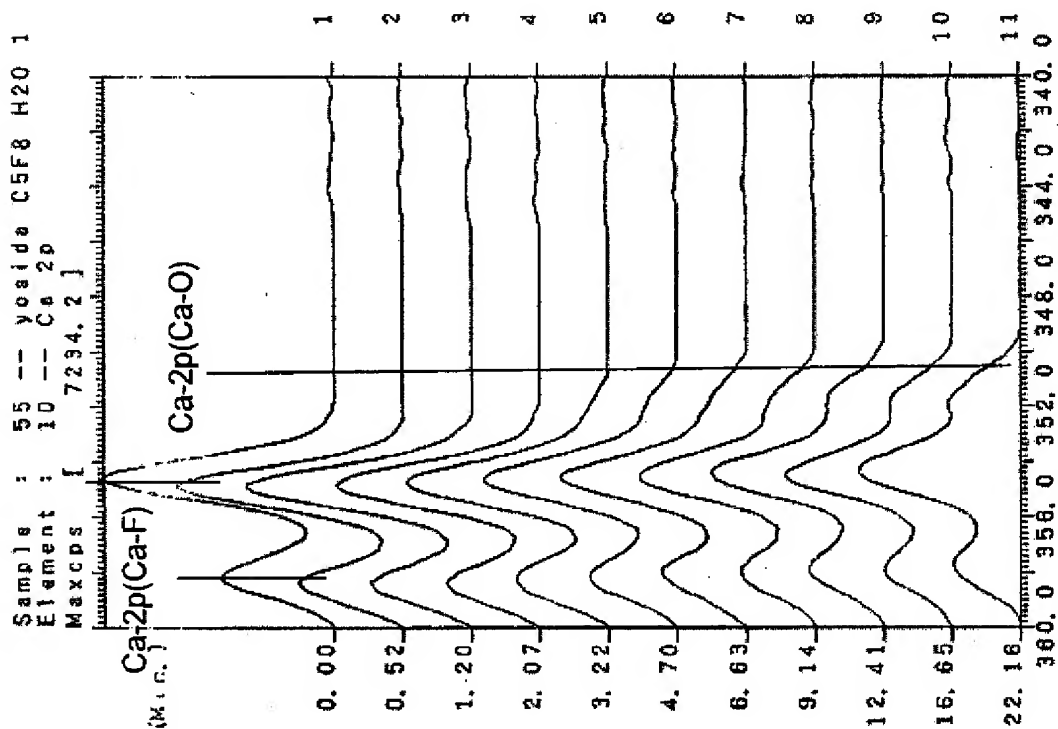
CaO剤 反応後

[☒5A]



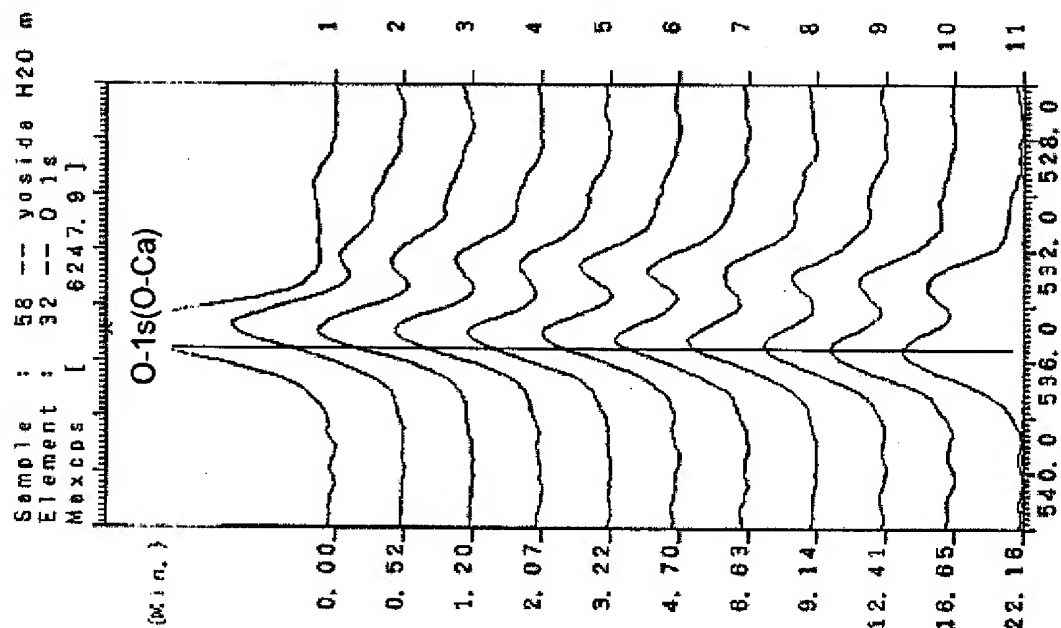
CaO剂 反応前

[☒5B]



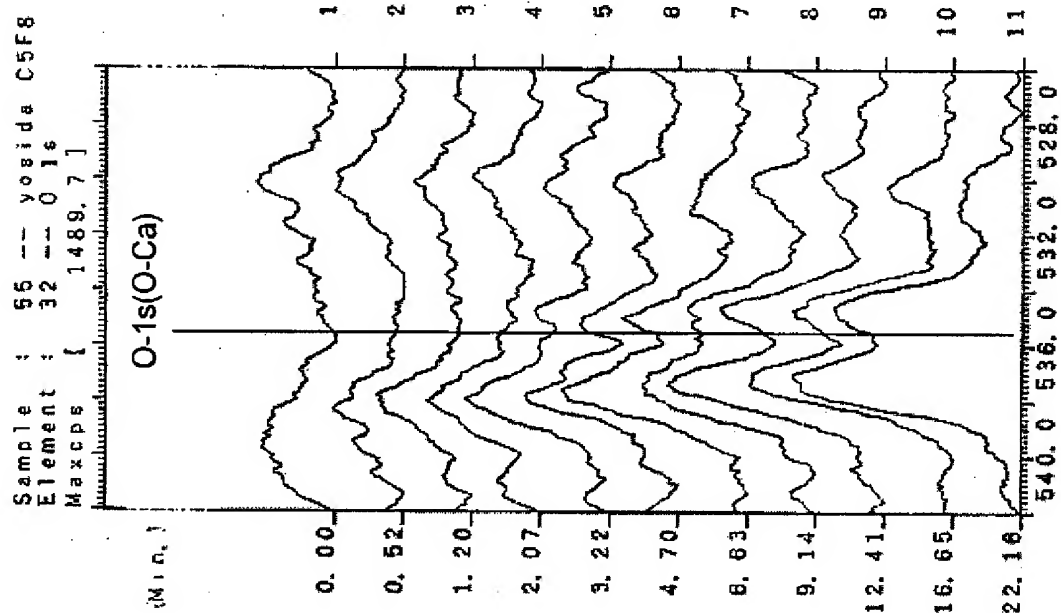
CaO剂 反応後

[☒]6A



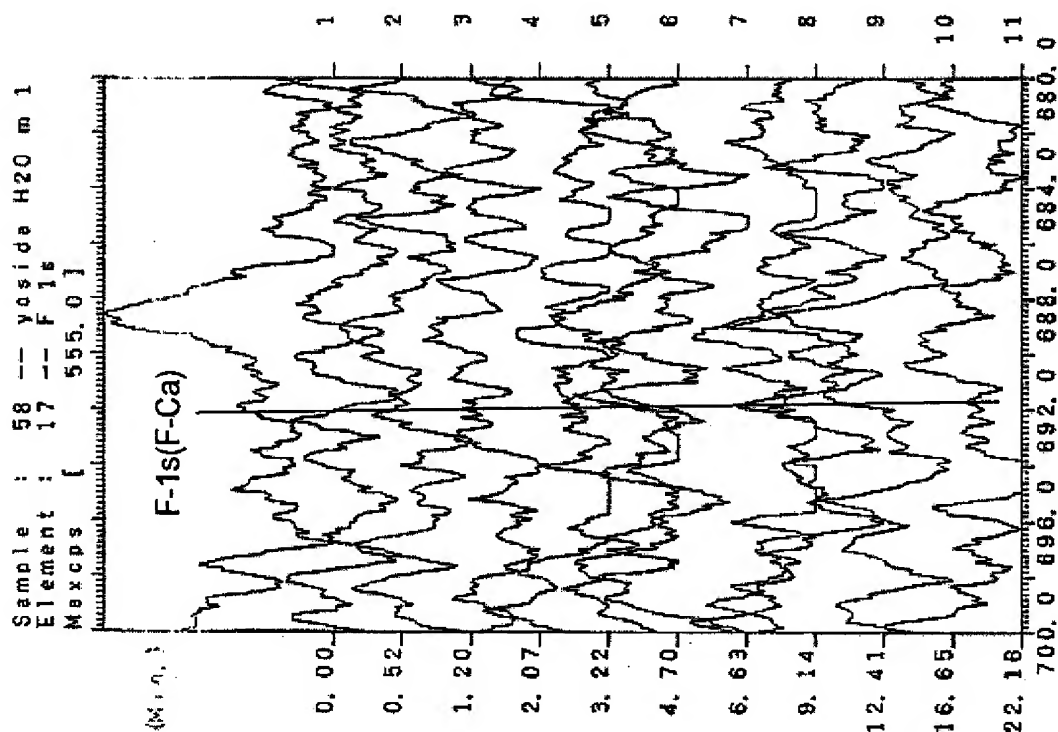
CaO剤 反応前

[☒]6B



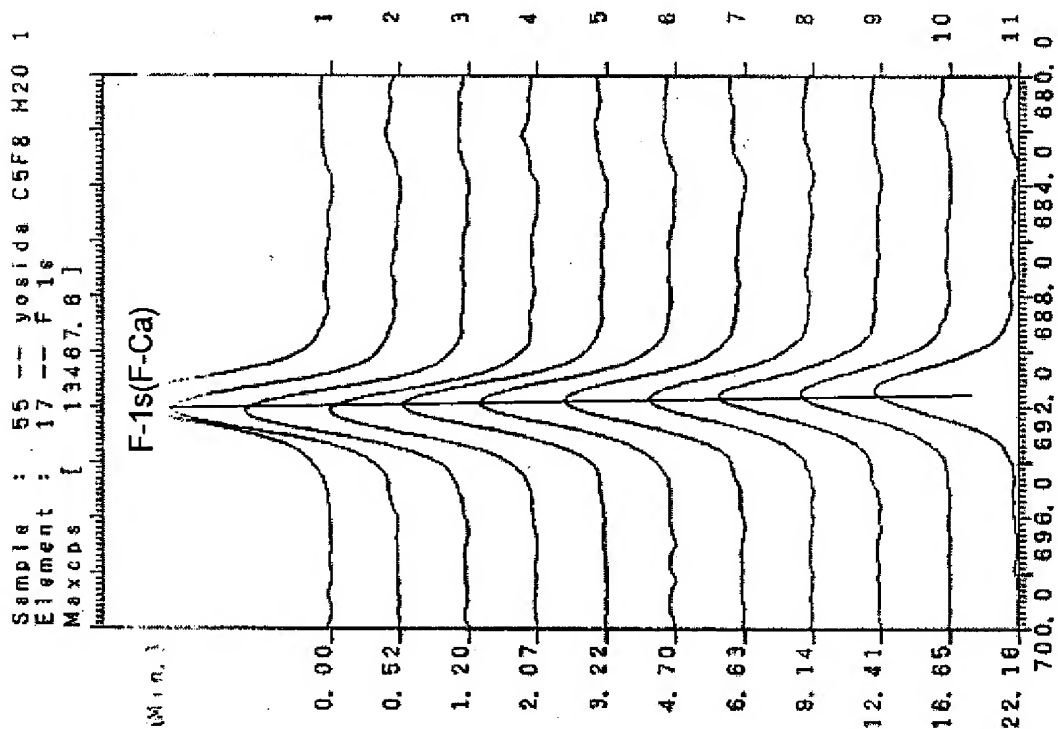
CaO剤 反応後

[図7A]



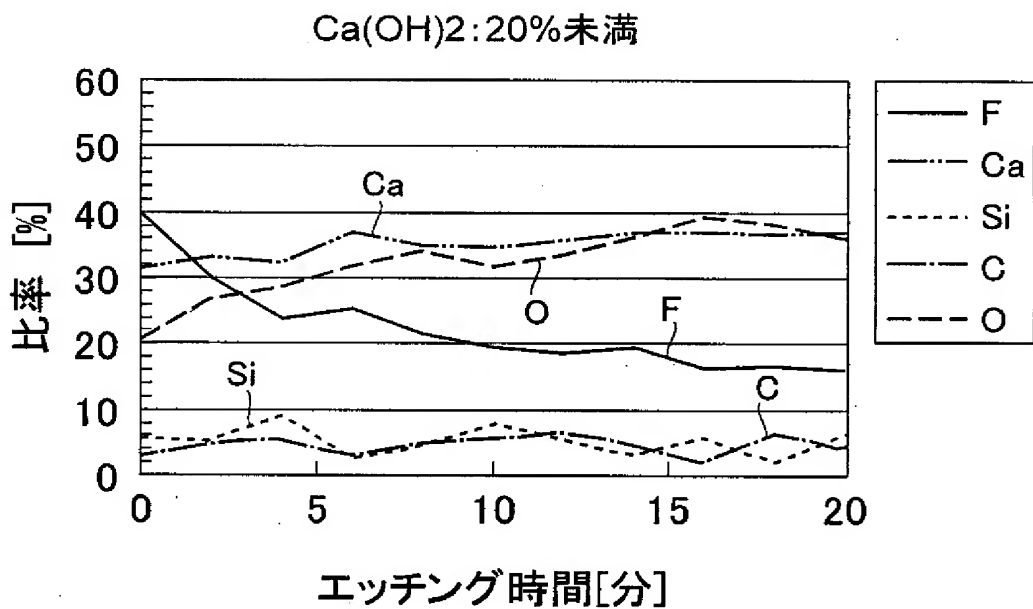
CaO剤 反応前

[図7B]

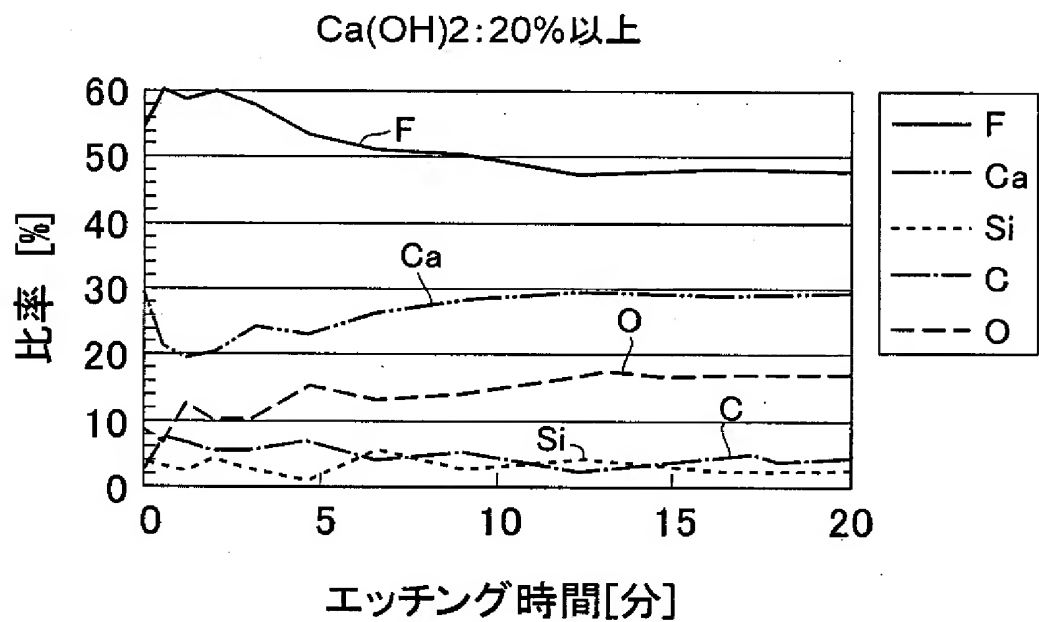


CaO剤 反応後

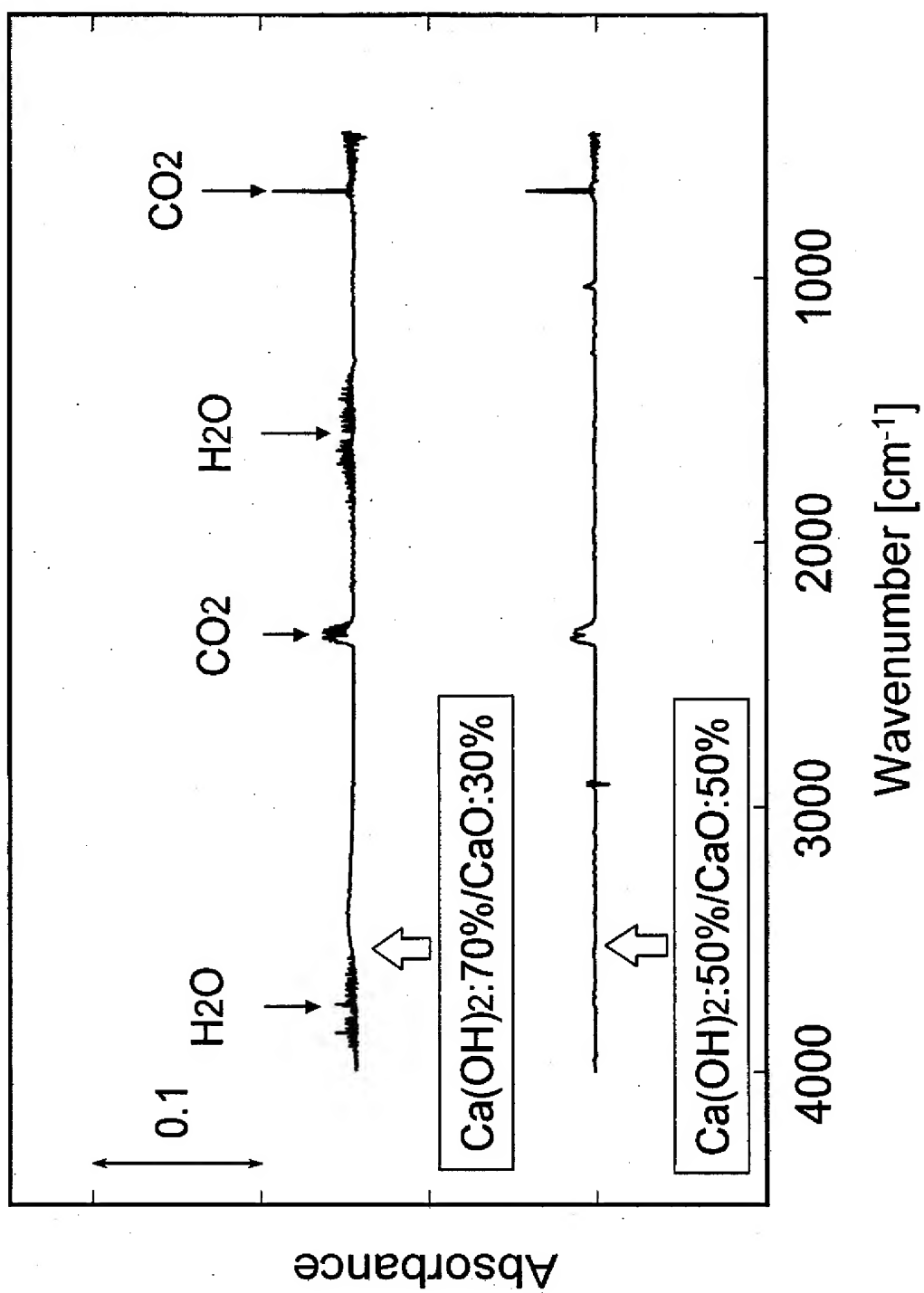
[図8A]



[図8B]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/68, B01J20/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D53/68, B01J20/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-236520 A (Ube Industries, Ltd.), 03 October, 1988 (03.10.88), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-29742 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 February, 2001 (06.02.01), (Family: none)	3, 5, 6
A	JP 2000-157837 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	3, 4, 6, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2005 (25.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ B01D 53/68, B01J 20/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ B01D 53/68, B01J 20/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2004 日本国登録実用新案公報 1994-2004 日本国実用新案登録公報 1996-2004		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-236520 A(宇部興産株式会社), 1988. 10. 03, 全文, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-29742 A(三井化学株式会社), 2001. 02. 06, (ファミリーなし)	3, 5, 6
A	JP 2000-157837 A(関東電化工業株式会社), 2000. 06. 13, (ファミリーなし)	3, 4, 6, 7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
25. 02. 2005	15. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 Q 9 2 6 3
日本国特許庁 (ISA/J P)	森 健一	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3467
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		